

UTILIZAÇÃO DA ANÁLISE PIANO PARA DETERMINAÇÃO DE ASSINATURAS QUÍMICAS DE HIDROCARBONETOS: CASO DO BAIRRO RESIDENCIAL VOLTA GRANDE IV, VOLTA REDONDA, RJ, BRASIL

José Carlos Rocha Gouvêa Júnior¹; Reginaldo Antônio Bertolo²; Sasha Tom Hart³; Tiago Moura⁴; Fernando Simão e Silva⁵; William Stuart Odle⁶

¹Companhia Siderúrgica Nacional, Rodovia Lúcio Meira, Km 5001, s/n, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil, jose.gouvea@csn.com.br

²CEPAS|USP Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo, SP, Brasil, bertolo@usp.br

³CEPAS|USP Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo, SP, Brasil, sasha.hart@usp.br

⁴NewFields Brasil Consultoria Ambiental, Av. das Américas, 500 - bloco 20, sala 318, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, tmoura@newfields.com

⁵NewFields Brasil Consultoria Ambiental, Av. das Américas, 500 - bloco 20, sala 318, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, fsilva@newfields.com

NewFields, 1349 West Peachtree Street Northwest #2000, Atlanta, GA, EUA, wodle@newfields.com

Palavras-Chave: Geoforenses, PIANO, Assinaturas Químicas

Análises convencionais em amostras de vapores do solo, baseadas na aplicação do Método EPA TO-15, possibilitam a determinação e a quantificação de um grupo limitado de compostos (tipicamente 90 espécies de hidrocarbonetos voláteis). Muitas vezes este tipo de análise não permite diferenciar fontes de contaminações subsuperficiais daquelas associadas ao uso de produtos de consumo no interior de edificações ou ao *background* atmosférico.

Para possibilitar uma melhor compreensão quanto a natureza, origem e idade das concentrações detectadas em amostras de vapores de solo, foram desenvolvidos nas últimas duas décadas métodos específicos para a determinação de assinaturas químicas. Por exemplo foi desenvolvida a análise PIANO forense, que possibilita a identificação de até 1000 hidrocarbonetos voláteis diferentes, divididos em 5 classes de compostos principais (n-Parafinas, Iso-Parafinas, Aromáticos, Naftalenos e Olefinas).

Para investigar a origem de hidrocarbonetos presentes no solo do Bairro Residencial Volta Grande IV (VG IV), a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) realizou um estudo Geoforense baseado na análise PIANO. Nas amostras de solo, foram analisados Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP), HTP *fingerprint* (método EPA 8015D modificado), Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e biomarcadores (método EPA 8270D modificado), e, nas amostras de vapores do solo, foram analisados COVs (método TO-15) e PIANO (método TO-15 modificado).

Os resultados indicaram que o solo da porção leste do Bairro VGI V apresentou assinaturas químicas similares ao alcatrão de hulha; compatível com resíduos de origem siderúrgica, e as amostras coletadas nas demais regiões apresentaram assinatura química compatível com gasolina não degradada, asfalto degradado e fuligem urbana, compatíveis com um cenário típico de ocupação urbana (como do local de controle). Resíduos siderúrgicos foram detectados e delimitados apenas na região leste do Bairro (cerca de 10% da extensão total da área investigada), a 1 a 3m de profundidade.

INTRODUÇÃO

Volta Grande IV é um bairro residencial, localizado em Volta Redonda, RJ, implantado em 1995. Antes da construção das residências, aproximadamente entre 1978 a 1993, foram dispostos resíduos de origem siderúrgica em uma porção da área, compostos principalmente por um *blend* de escória de aciaria e subprodutos de origem carboquímica neutralizados com carbonato de cálcio.

Estudos ambientais realizados depois da instalação do bairro e antes deste trabalho detectaram hidrocarbonetos no solo, especialmente Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos HAPs. Neste contexto a CSN desenvolveu um estudo geoforense (MORRISON; MURPHY; DOHERTY, 2006) visando:

- Investigar a origem dos hidrocarbonetos no solo e vapor de solo, comparando-os aos de uma área residencial típica;
- Delimitar os locais com presença de resíduo siderúrgico; e
- Investigar a potencial migração de hidrocarbonetos do solo para fase vapor.

METODOLOGIA

A investigação forense seguiu uma abordagem baseada em etapas, primeiro, a partir do mapeamento aéreo histórico e resultados de estudos anteriores, 36 amostras de solo foram coletadas para análise de HTP e HTP *fingerprint*. Nas 13 amostras com concentrações mais elevadas de HTP *fingerprint*, foi realizada uma análise completa de HAPs e biomarcadores (compostos recalcitrantes gerados na formação dos combustíveis fósseis). Essa mesma análise completa foi realizada em três amostras adicionais coletadas na margem oposta do rio Paraíba do Sul, representando as condições *background* (Figura 1).

Doze poços de monitoramento de vapores do solo foram instalados em pontos de maior leitura do detector de ionização de chama (FID) durante a amostragem de solo. Os pontos de amostragem se encontravam a aproximadamente 50 cm abaixo da superfície; três poços possuíam um ponto extra a aproximadamente 100 cm. Um total de 17 amostras (12 normais, 1 branco, 1 duplicata e 3 amostras de vapor do sistema de esgoto/água pluvial para referência) foram enviadas para análise da lista expandida de HAPs PIANO (USEPA, 1999; UHLER et al., 2003; OUDJIK, 2005; PLANTZ et al., 2006; GALPERIN; KAPLAN, 2007; OUDJIK, 2009a; OUDJIK, 2009b; STOUT; DOUGLAS; UHLER, 2010). A amostragem foi realizada com *canisters* higienizados, certificados e importados temporariamente para o Brasil.

Os métodos analíticos utilizados foram EPA 8270D modificado (solo) e TO-15 A (vapor) (USEPA 1999). As modificações nos métodos analíticos consistiram em alterações dos instrumentos de varredura completa para monitoramento de íons e aumento da resolução da cromatografia (por exemplo, devido a ajustes no tempo de execução), para permitir a identificação de mais compostos que as versões convencionais da EPA.

Para delimitação da área com presença de resíduos de siderurgia, foram analisadas a distribuição espacial de compostos discutidos abaixo e imagens aéreas históricas.

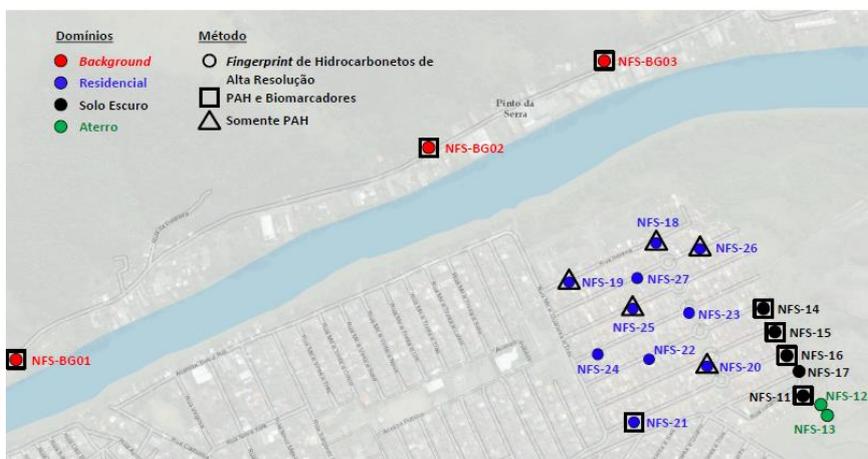


Figura 1: Localização das amostras de solo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação de Assinaturas Químicas: Amostras de solo da parte mais ao leste do bairro localizadas de um a três metros de profundidade continham assinaturas químicas similares ao alcatrão de hulha, utilizado na indústria siderúrgica, apesar de se apresentar em concentrações inferiores àquelas encontradas em resíduos siderúrgicos puros. As amostras de outras regiões do bairro (Figura 2) continham assinaturas químicas comparáveis a padrões esperados para asfalto degradado e fuligem urbana (MORRISON, 2000; MORRISON; MURPHY; DOHERTY, 2006). As assinaturas químicas no vapor do solo coincidiram com assinaturas de gasolina fresca e degradada.

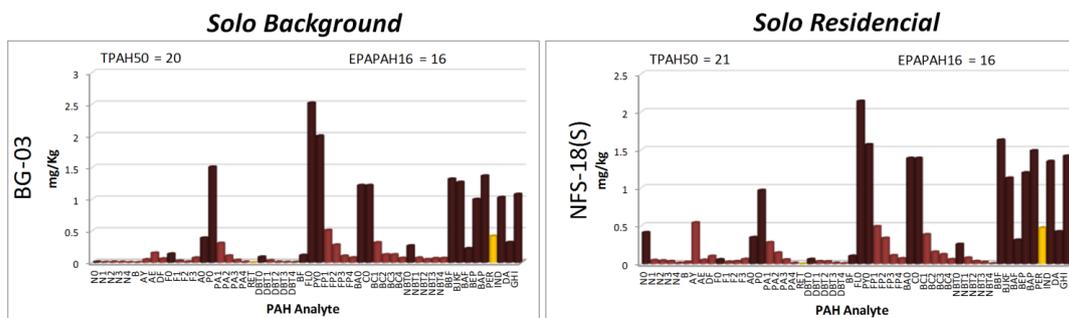


Figura 2: Comparação entre amostras de solo da área residencial e da área background

As concentrações de triterpanos e esteranos (Biomarcadores Totais ou TBIO) variaram de 0,052 mg/kg a 1,0 mg/kg nos solos background e de 0,12 a 1,2 mg/kg nos solos residenciais. A maior parte dos solos escuros apresentaram concentrações de TBIO levemente elevadas (1,2 mg/kg a 2,1 mg/kg).

As amostras de vapor do solo e esgoto apresentaram detecção de parafinas, indicando vazamento e derramamento locais de gasolina. As amostras de solo escuro não contêm o perfil de gasolina identificado nas amostras de vapor. **Distribuição Espacial de Compostos Químicos:** Com base nos dados amostrais desta investigação e históricos, os compostos que forneceram uma delimitação das áreas com resíduos de origem siderúrgica foram: Fe, Cr, Sb, B, Pb, Ni, Zn, 2,4-dinitrotolueno e naftaleno. Portanto, o 2,4-dinitrotolueno foi o único COSV detectado apenas na área com presença de material associado à siderurgia. HAPs também estão presentes no aterro superficial, onde não foram verificados resíduos siderúrgicos. Essa classe de compostos é comumente encontrada em áreas urbanas (JIA; BATTERMAN, 2010). A delimitação foi corroborada pela análise de imagens aéreas históricas, mostrando que uma parte da área era ocupada antes da disposição de resíduos (Figura 3).

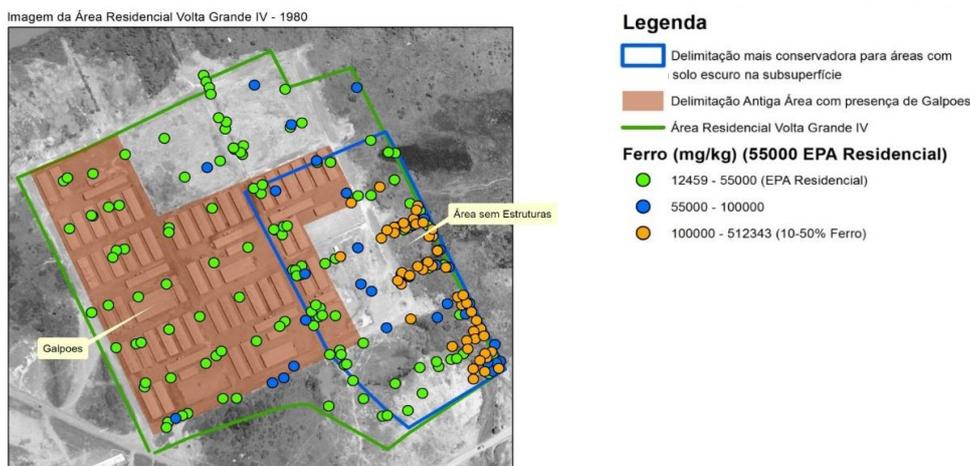


Figura 3: Distribuição espacial de ferro e análise de imagem histórica

CONCLUSÕES

A utilização de técnicas geoforenses ajudou a avaliar a área com resíduos siderúrgicos dispostos e rastrear fontes de HAPs no solo e no vapor do solo. O solo da porção leste do Bairro VGI V apresentou assinaturas químicas similares ao alcatrão de hulha, compatível com resíduos de origem siderúrgica. Já, as amostras coletadas nas demais regiões apresentaram assinatura química compatível com gasolina não degradada, asfalto degradado e fuligem, indicando que a maior parte do bairro sofre influência de fontes comuns de poluição urbana. Resíduos siderúrgicos foram detectados apenas na região leste do Bairro (cerca de 10% da extensão total da área investigada) entre 1 e 3m de profundidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- JIA, C.; BATTERMAN, S.. A Critical Review of Naphthalene Sources and Exposures Relevant to Indoor and Outdoor Air. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [s.l.], v. 7, n. 7, p.2903-2939, 20 jul. 2010. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph7072903>
- MORRISON, Robert D.. Critical Review of Environmental Forensics: Part II. **Environmental Forensics**, New York, v. 1, n. 4, p.175-195, dez. 2000.
- MORRISON, R. D.; MURPHY, B. I.; DOHERTY, R. E.. **Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide**. New York: Elsevier, 2006.
- OUDIJK, G. Fingerprinting and Age-Dating of Gasoline Release: A Case Study. **Environmental Forensics**, New York, v. 6, n. 1, p.91-99, 2005.
- OUDIJK, G. Age Dating Heating-Oil Releases: Part 1. Heating Oil Composition and Subsurface Weathering. **Environmental Forensics**, New York, v. 1, n. 10, p.107-119, 2009a.
- STOUT, S. A.; DOUGLAS, G. S.; UHLER, A. D.. Assessing Temporal and Spatial Variations of Gasoline-Impacted Groundwater Using Relative Mole Fractions and PIANO Fingerprinting. **Environmental Forensics**, New York, v. 1, n. 11, p.328-341, 2010.
- UHLER, R. M. et al. Molecular fingerprinting of gasoline by a modified EPA 8260 gas chromatography/mass spectrometry method. **International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**. Ottawa, p. 1-20. 2003.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 600/625/R-96/010B**: Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-15. 2 ed. Cincinnati, 1999. 67 p. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>>. Acesso em: 13 mar. 2018